

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
(11) **DE 3811267 C1**

(51) Int. Cl. 4:
C14C 3/16
// C14C 3/28

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Schill & Seilacher GmbH & Co, 7030 Böblingen, DE

(72) Erfinder:

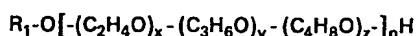
Rathfelder, Paul, Dipl.-Chem. Dr.; Sagala, Jozef,
Dipl.-Chem. Dr., 7030 Böblingen, DE; Landbeck,
Friedrich, 7038 Holzgerlingen, DE; Matschkal, Heinz,
7034 Gärtringen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 22 27 598

(54) Verfahren zur Herstellung von Lederhalbfabrikaten

Formaldehyd- und metallfreie Gerbstoff-Formulierungen mit hohen Penetrationseigenschaften und guter gerbender Wirkung werden infolge reversibler Inaktivierung von $C_2-C_8\omega,\omega'$ -Dialdehyds (1 Mol) in Formen 10 bis 50%igen wäßrigen Lösungen durch Zugabe von 0,2 bis 4,0 Mol Hydroxyverbindungen mit der Formel



n ganze Zahl 0 bis 10

x + y + z ganze Zahl von 1-20

R₁ Wasserstoff (dann n ≠ 0)

C₁₋₁₂ Alkyl

C₁₋₁₂ Alkyl mit einer oder mehreren Hydroxy-Gruppen erhalten.

Mit einer Einsatzmenge des in den Gerbstoff-Formulierungen enthaltenen Dialdehyds im Bereich 0,2-1,0% (bezogen auf 100%igen Dialdehyd und bezogen auf Blößengewicht) erhält man ein Lederhalbfabrikat (Schrumpfungstemperatur über 72°C) mit guter Lagerstabilität (Beständigkeit gegen Schimmel).

Das Halbfabrikat lässt sich problemlos abwelken und falzen und stellt ein Material dar, welches zu beliebigen Artikeln weiterverarbeitet werden kann. Die anfallenden Nebenprodukte enthalten keine gerbenden Metallsalze oder Formaldehyd, wodurch sie zu Dünger oder Absorbens oder anderen verwertbaren Stoffen werden und nicht zu Abfall, damit zu Sondermüll.

DE 3811267 C1

DE 3811267 C1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lederhalbfabrikaten, die lagerbeständig und falzbar oder spaltbar sind. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf neuartige Gerbstoff-Formulierungen, die durch Mischen von ein- und/oder mehrwertigen Hydroxyverbindungen mit ω,ω' -Dialdehyden hergestellt werden.

Seit über 100 Jahren ist die Chromgerbung in der Lederherstellung eine wichtige chemische Behandlung.

Aus ökologischen Gründen wird jedoch nach Ersatzmöglichkeiten für die Chromgerbung gesucht. Bei den herkömmlichen Chromgerbverfahren werden zur Erzielung eines kochgaren Leders Chromsalze in einer Menge von 1,5–2,5% Chrom-(III)oxid, bezogen auf Blößengewicht, angeboten. Hiervon wird ein beachtlicher Teil vom Hautgewebe weder gebunden noch eingelagert und gelangt dadurch in das Abwasser.

Durch die chemische Behandlung der Abwässer (mit Kalk und Eisensalzen) bekommt man zwar eine deutliche Herabsetzung des gelösten Chroms, findet die Chromlast aber im Schlammkuchen wieder, der zur Entsorgung auf eine Sonderdeponie gebracht werden muß.

Eine ebenso große Belastung der Umwelt stellen die beim Egalisieren der Leder anfallenden Chromfalzspäne dar. Die anfallende Menge ist mit 8–15%, bezogen auf Hautgewicht, relativ groß, und deren Entsorgung bereitet in steigendem Maße Probleme.

Versuche, den Auszehrungsgrad der Chromgerbflossen zu verbessern oder die Chrom-Recycling-Verfahren, bei denen die Restflossen entweder direkt zur Ausgerbung oder nach Aufarbeitung zu Chromgerbstoffen wieder verwendet werden, führen nicht zur Überwindung des Problems der chromhaltigen Abfallstoffe, wie z. B. Falzspäne, Beschneidstücke und dünne Spalte, die kein Leder mehr ergeben.

Das Gebot der Stunde ist daher, ein alternatives Verfahren vorzuschlagen, um den Chromgehalt in den Gerbereiafbällen und im Abwasser so herabzusetzen, daß die Probleme der Entsorgung weitgehend eliminiert werden.

Die in Betracht kommenden Möglichkeiten sind nicht sehr groß. Bisherige Versuche, Chromsalze aus ihrer dominierenden Rolle in der Gerbung durch mehr oder weniger unweltfreundliche Gerbstoffe, wie z. B. Aluminium- und Zirkoniumsalze, vegetabile und synthetische Gerbstoffe oder Produkte auf Aldehydbasis zu verdrängen, führten bisher zu keiner in allen Teilen befriedigenden Lösung in technischem Maßstab.

Um die bezüglich der Lederqualität allgemein anerkannten Vorteile der Chromgerbung nicht zu verlieren und die Nachteile der Entsorgung der Abfälle weitgehend herabzusetzen, soll folgender Arbeitsablauf gewählt werden.

Phase 1: Metallsalz- und Formaldehyd-freie Vorgerbung

Die Vorgerbung soll den Blößen eine ausreichende thermische Beständigkeit (Schrumpfungstemperatur = T_s über 70°C) geben, so daß mechanische Behandlungen, wie Abwelken, Falzen oder Spalten, einwandfrei durchgeführt werden können. Die entstehenden Abfallstoffe sollen zu keiner Belastung der Umwelt führen.

Phase 2: Variable Ausgerbung

Der Ledercharakter soll durch die entsprechende Auswahl geeigneter Gerbstoffe für die Ausgerbung des vorgegerbten, entwässerten, gefalzten oder gespaltenen Materials bestimmt werden.

Die bisher vorgeschlagenen Methoden für die Vorgerbung beruhen auf dem Einsatz von bekannten chromfreien Produkten. Dazu gehören vegetabilische, synthetische und vor allem mineralische Gerbstoffe, wie z. B. Aluminium- und Zirkonsalze. Diese Verfahren verlangen eine beträchtliche Menge an Gerbstoffen, um das Hautgewebe ausreichend zu stabilisieren. Nachteile dabei sind:

- 45 a) Eine bedeutende Belastung der Abwässer und der Anfall schwer verwertbarer bzw. entsorgbarer Abfälle.
- b) Nachteiliger Einfluß auf den Ledercharakter.

Eine gewisse Hoffnung besteht in der Anwendung von Aldehyden in der Vorgerbung. Die gerbende Wirkung von Aldehyden und Dialdehyden ist schon lange bekannt. Es wurde auch bereits darauf hingewiesen, daß die erforderlichen Mengen für eine ausreichende Ausgerbung relativ gering sind (Herfeld H. "Bibliothek des Leders", Band III, Seite 191, Umschau Verlag, Frankfurt/Main 1984).

In der Praxis wird heute aufgrund seiner guten gerberischen Eigenschaft überwiegend der Glutardialdehyd eingesetzt.

55 In der Vorgerbung führt jedoch das Arbeiten mit Glutardialdehyd aus folgenden Gründen zu Schwierigkeiten: Beim Einsatz von relativ geringen Mengen an Glutardialdehyd (0,5–0,8%, bezogen auf 100% Aldehyd und bezogen auf das Blößengewicht) erreicht man in der Regel keine Schrumpfungstemperaturen, die über 70°C hinausgehen. Die resultierenden Halbfabrikate lassen sich schlecht entwässern. Während des Falzens tritt häufig eine Denaturierung (Verleimung) der Fleischseite auf, was die Qualität der fertigen Leder nachteilig beeinflußt.

60 Durchgeführte Messungen der Schrumpfungstemperatur über den gesamten Querschnitt des Halbfabrikats zeigen eine interessante, aufschlußreiche Verteilung (s. Abb. 1).

Die relativ geringen Schrumpfungstemperaturen in der Mittelschicht des Halbfabrikates erklären die in der Praxis beobachteten Schwierigkeiten. Die Verteilung der Schrumpfungstemperatur wird mit steigendem Angebot an Glutardialdehyd immer gleichmäßiger. Bei 1,5–2,0%, bezogen auf 100%igen Aldehyd und bezogen auf Blößengewicht, treten nur noch geringe Unterschiede auf. Die so gewonnenen Halbfabrikate stellen jedoch ein weitgehend ausgegerbtes Leder dar.

Die irreversible Vernetzung des Hautgewebes bestimmt bereits den endgültigen Charakter des Fertigleders und läßt eine anschließende variable Verarbeitung, wie sie der Gerber wünscht, nicht mehr zu.

Eine Verbesserung der Wirksamkeit von Glutardialdehyd bei geringeren Einsatzmengen (0,3—0,8%, bezogen auf 100%igen Aldehyd und bezogen auf Blößengewicht) kann nur aufgrund gleichmäßigerer Verteilung der gerbenden Moleküle im Hautquerschnitt erwartet werden. Um die Diffusion zu erreichen, muß man die adstringenten Komponenten reversibel inaktivieren, so daß in der ersten Vorgerbphase die Vernetzung zurückgedrängt und die Penetration erleichtert wird. Da die Vernetzung der Kollagenfasern mit Dialdehyden, insbesondere Glutardialdehyd, nicht auf eine einzige, sondern — gemäß Literatur [Heidemann, E., u. a., Leder 25 (12), 229 (1974), Anderson, P.J., J. Histochem. Cytochem. 15, 652 (1967), Robertson, A.A., u. a., J. Ultrastruct. Res. 30, 275 (1970), Meek, M.K., u. a., J. Mol. Biol. 185, 359 (1985), Tashima, T. u. a., Chem. Pharm. Bull., 35, 4169 (1987)] — auf mehrere, teilweise noch unbekannte Verbindungen zurückzuführen ist, soll die reversible Stabilisierung eine universale Funktion haben.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man dies durch die Zugabe von Verbindungen der folgenden Formel:



n ganze Zahl 0 bis 10

x+y+z ganze Zahl 1 bis 20, die Anordnung der Alkoxygruppen ist beliebig (Blockpolymere und/oder randoms)

R₁ Wasserstoff (dann *n* ≠ 0)

C₁—C₁₂ Alkyl

C₁—C₁₂ Alkyl mit einer oder mehreren Hydroxygruppen

zu gerbend wirkenden Aldehyden in saurer, wäßriger Lösung erreicht.

Die erfundungsgemäßen Mischungen werden wie folgt hergestellt:

Ein Mol eines aliphatischen, 2—8 Kohlenstoffatome enthaltenden ω,ω' -Dialdehyds als wäßrige Lösung (3—60%, vorzugsweise 35—55%) wird mit organischer oder anorganischer Säure auf einen pH-Wert von 2,0 bis 5,0, vorzugsweise 3,5 bis 4,5, angesäuert und mit 0,2—4 Mol der erfundungsgemäßen Hydroxyverbindungen gemischt. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur oder kurzfristigem Erwärmen erhält man die erfundungsgemäße Gerbstoff-Formulierung.

Die für die Vorgerbung eingesetzte Menge des in den Gerbstoff-Formulierungen enthaltenen Dialdehyds soll im Bereich von 0,2—1,0%, vorzugsweise 0,3—0,6% (bezogen auf 100%igen ω,ω' -Dialdehyd und bezogen auf Blößengewicht), liegen.

Derartige Formulierungen auf Basis von technischem Glutardialdehyd führen z. B. beim Einsatz von 0,5% (bezogen auf 100% des in der Formulierung enthaltenen Glutardialdehyds und bezogen auf Blößengewicht) bei der Vorgerbung zu einer im wesentlichen gleichmäßigen Vernetzung im Hautgewebequerschnitt, was aus den Schrumpfungstemperaturen zu ersehen ist (s. Abb. 2).

Aus den Abb. 1) und 2) ist das unterschiedliche Gerbverhalten des technischen Glutardialdehyds und des erfundungsgemäßen Mittels deutlich erkennbar. Dies erklärt die nachstehend aufgeführten Vorteile des erfundungsgemäßen Mittels beim Einsatz in der Vorgerbung:

- a) Die erhöhte Schrumpfungstemperatur — insbesondere in den Innenzonen — ermöglicht ein einwandfreies Abwelken und Falzen.
- b) Gute Lagerstabilität des vorgegerbten Halbfabrikates.
- c) Die erfundungsgemäß vorgegerbten Halbfabrikate sind ohne zusätzliche Konservierungsmittel resistent gegen Schimmel als herkömmliche Halbfabrikate.
- d) Das eingetrocknete Halbfabrikat läßt sich schnell und vollständig zurückweichen.
- e) Überraschend ist, daß sich auch stark naturfetthaltige Rohware mit den erfundungsgemäßen Formulierungen problemlos vorgerben läßt.
- f) Im fertigen, gegerbten Leder ist die Fett- und Chromverteilung im vertikalen Lederquerschnitt gleichmäßig als bei einem vergleichbar hergestellten, konventionellen Leder.
- g) Technischer Glutardialdehyd führt bei der Vorgerbung zu stark gelb verfärbten Halbfabrikaten. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung der erfundungsgemäßen Formulierungen in der Vorgerbung zu wesentlich helleren Halbfabrikaten, die auch die Herstellung weißer Leder ermöglichen.
- h) Ein weiterer Vorteil ist, daß Falzspäne und Beschneidstücke metallsalzfrei und daher zu verwertbaren und wertvollen Nebenprodukten und nicht zu Abfall bzw. Sondermüll werden.

Als ganz besonderer Vorteil hat sich herausgestellt, daß aufgrund der gleichmäßigen Vernetzungswirkung der erfundungsgemäßen Gerbstoff-Formulierungen zur Ausgerbung der erhaltenen abgewelkten und gefalzten Halbfabrikate mit Chromsalzen weniger Chromgerbstoffe (ca. 1,5% Chrom(III)oxid auf Falzgewicht) benötigt werden, wodurch Restchromgehalte in der Endflotte bei 100% Flottenlänge von weniger als 0,2 g Chrom(III)oxid pro Liter problemlos erreicht werden können. Die Abwasserbelastung wird dadurch stark reduziert.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. In den Beispielen genannte Teile sind Gewichtsteile, und die Angabe "%" bedeutet "Gewichtsprozent".

Als ω,ω' -Dialdehyde werden vorzugsweise Glutardialdehyd, Succindialdehyd und Adipindialdehyd in Form von 25- bis 50%igen wäßrigen Lösungen eingesetzt. Als Hydroxy-Verbindungen werden bevorzugt kurzketige Alkylglykole, Alkylpolyglykole, aliphatische Alkohole, Glycerin und Saccharide verwendet.

Beispiel 1

Man mischt 100 Teile 50%igen wäßrigen Glutardialdehyd mit 50 Teilen Ethylen glykolmonobutylether (Ethanol — 2 Butoxy), stellt das Gemisch mit Ameisensäure auf pH 3,5 und erwärmt unter Rückflußkühlung auf 50°C.
 5 Man hält die Temperatur 15 Minuten bei 50°C und kühlt diese Gerbstoff-Formulierung anschließend auf Raumtemperatur ab.

Diese Gerbstoff-Formulierung wird wie folgt zum Vorgerben eingesetzt:

- Rindoberleder
 10 Aus dem Äscher spalten auf 3,3 bis 3,6 mm
 10 Min. spülen bei 35°C — Flotte ablassen
 10 Min. spülen bei 35°C — Flotte ablassen
 15 50,00% Wasser 35°C
 0,30% Na-Chlorbleichlauge (ca. 10% Cl) 10'
 22,00% eines handelsüblichen Entkalkungsmittels: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 0,40% eines handelsüblichen Tensides 60'
 20 100,00% Wasser 35°C
 0,06% eines handelsüblichen Beizpräparates (10 000 LV) 45'
 Flotte ablassen, zweimal waschen mit 200,00% Wasser (28/23°C) je 10', Blöße soll kalkfrei sein
 25 Pickel
 50,00% Wasser 23°C
 8,00% Kochsalz, 10' Dichte $\geq 6,5 \text{ Bé}$ ($1,046 \text{ g/cm}^3$)
 0,80% Ameisensäure 85%ig (1 : 5 mit Wasser) 30'
 0,20% Schwefelsäure 98%ig (1 : 10 mit Wasser) 10'
 30 Vorgerbung (in der Pickelflotte)
 1,50% Gerbstoff-Formulierung; nach 2 h steigt Ts über 70°C, über Nacht durchlaufen lassen
 End-pH-Wert 3,9—4,8
 End Ts 72—77°C
 35 Flotte ablassen, das Leder abwelken, sortieren und falzen auf ca. 20% geringere Stärke als im fertigen Leder verlangt wird.
 Ausgerbung (Prozente bezogen auf Falzgewicht)
 Waschen mit 200,00% Wasser 25°C 10'
 40 Flotte ablassen
 100,00% Wasser 25°C
 6,00% eines handelsüblichen, 33%igen basisch maskierten Chromgerbstoffes (entsprechend 1,7% Chrom(III)oxid) ungelöst zugeben 60'
 0,40% Magnesiumoxid
 45 über Nacht durchlaufen lassen, betriebsüblich weiterarbeiten.

Beispiel 2

Man mischt 200 Teile 25%igen Succindialdehyds mit 70 Teilen Glycerin, stellt das Gemisch mit Ameisensäure auf pH 3,7 ein und läßt es 12 Stunden stehen.

Diese Gerbstoff-Formulierung wird wie folgt eingesetzt:

- Schafbekleidungsleder
 55 Ausgangsmaterial: gepickelte Schafblößen
 Aufwalken
 100,00% Wasser 30°C
 5,00% Kochsalz
 60 0,50% handelsübliche Tenside 10'
 Flotte ablassen
 Entpickeln und Vorgerbung
 50,00% Wasser 30°C
 5,00% Kochsalz
 65 1,60% Natriumbikarbonat 60'
 0,70% Ameisensäure (1 : 5) 10'
 3,00% Gerbstoff-Formulierung 120'

2,00% handelsübliche Tenside 30', pH 3,5—3,8, Ts 69—72°C
 100,00% Wasser, Einlauftemperatur (E.T.) = 60°C
 Arbeitstemperatur (A.T.) = 40—45°C 60'
 Flotte ablassen, 2 x waschen 200,00% Wasser 35/25°C

5

Ausgerben
 50,00% Wasser 25°C
 5,00% Kochsalz 10'
 6,00% handelsüblichen 33%igen basisch maskierten Chromgerbstoffes (entsprechend 1,7% Chrom(III)oxyd)
 ungelöst zugeben 60'
 100,00% Wasser 30°C
 0,30% Magnesiumoxid
 1,00% handelsüblicher sulfiterter Fettlicker

10

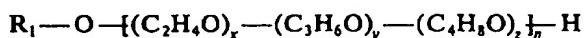
über Nacht durchlaufen lassen, betriebsüblich weiterarbeiten

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lederhalbfabrikaten durch Vorgerben, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorgerbung mit einer Gerbstoff-Formulierung durchgeführt wird, die durch Mischung von 1 Mol eines aliphatischen, 2—8 Kohlenstoffatome enthaltenden ω,ω' -Dialdehyds in Form einer 3—60%igen wäßrigen Lösung mit 0,2—4 Mol von Hydroxyverbindungen der Formel:

20



25

n ganze Zahl = 0 bis 10

$x+y+z$ ganze Zahl 1 bis 20; die Anordnung der Alkoxygruppen ist beliebig (Blockpolymere und/oder randoms)

30

R₁ Wasserstoff (dann $n \neq 0$)

C₁—12 Alkyl

C₁—12 Alkyl mit einer oder mehreren Hydroxy-Gruppen und mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur oder kurzfristigem Erwärmen erhalten wird.

35

2. Verfahren zur Herstellung von Lederhalbfabrikaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gerbstoff-Formulierungen bei einem pH-Wert von 2 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4,5, herstellt.

3. Verfahren zur Herstellung von Lederhalbfabrikaten gemäß Anspruch 1—2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Menge des in den Gerbstoff-Formulierungen enthaltenden ω,ω' -Dialdehyds im Bereich von 0,2—1,0%, vorzugsweise 0,3 bis 0,6% (bezogen auf 100%igen Dialdehyd und bezogen auf Blößengewicht), liegt.

40

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

45

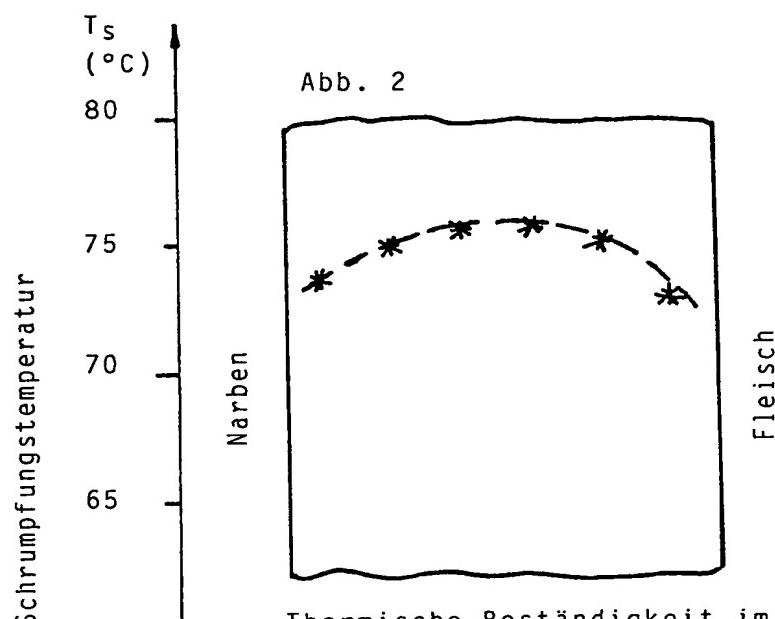
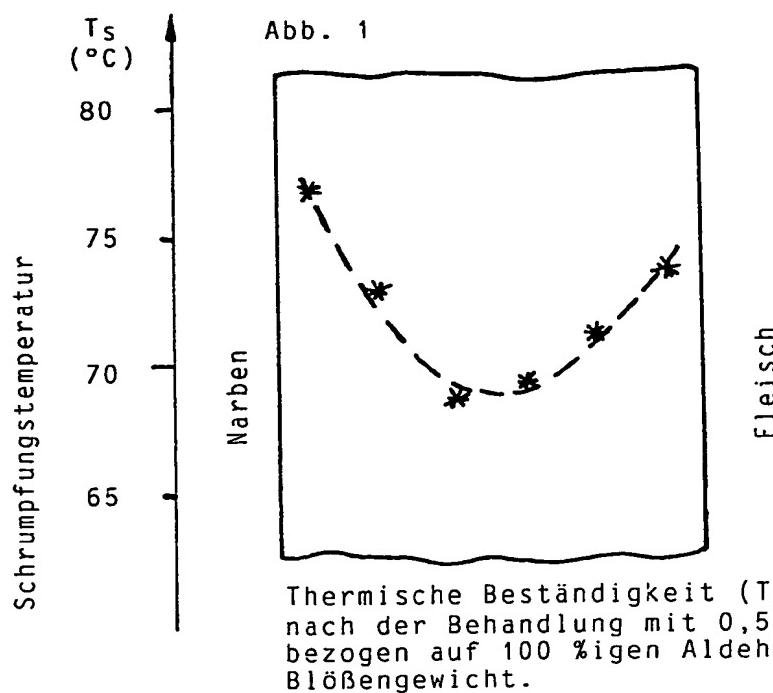
50

55

60

65

- Leerseite -



Thermische Beständigkeit im Lederquerschnitt nach Behandlung mit der erfindungsgemäßen Formulierung auf Basis von technischem Glutardialdehyd (0,5 % bezogen auf 100 % des in der Formulierung enthaltenen Glutardialdehyds und bezogen auf Blößen- gewicht.)